

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 03-087357

(43)Date of publication of application : 12.04.1991

(51)Int.Cl.

C23C 14/22

(21)Application number : 01-240539

(71)Applicant : NIPPON MINING CO LTD

(22)Date of filing : 19.09.1989

(72)Inventor : SAWADA SUSUMU
SEKI TAKAKAZU
FUJISHIMA YOSHIKI

(30)Priority

Priority number : 01148511 Priority date : 13.06.1989 Priority country : JP

(54) THIN FILM FORMING DEVICE

(57)Abstract:

PURPOSE: To prevent generation of a particle by coating the internal instrument of a thin film forming device with a metallic foil having a plurality of unevennesses in the above-mentioned device due to vapor phase growth.

CONSTITUTION: In a thin film forming device providing a thin film forming means due to not only a sputtering method but also a chemical vapor phase growing method such as a pyrolysis method, a hydrogen reduction method and a decompression CVD method, a physical vapor deposition method such as a vacuum deposition method and an ion beam method, a vapor phase growing method such as a discharge polymerization method, a contamination preventive material made of a metallic foil to which a plurality of unevennesses are formed by embossing work is arranged so as to coat the internal instruments therewith. Thereby, a granule becoming the generation source of a particle is trapped and scattering thereof can be prevented. Deformation such as a warpage of the contamination preventive material is prevented which is provided to the internal instruments such as a shutter and the shield of a base plate.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平3-87357

⑬ Int. Cl.⁹
C 23 C 14/22

識別記号

庁内整理番号
8520-4K

⑭ 公開 平成3年(1991)4月12日

審査請求 未請求 請求項の数 3 (全6頁)

⑮ 発明の名称 薄膜形成装置

⑯ 特 願 平1-240539

⑰ 出 願 平1(1989)9月19日

優先権主張 ⑱ 平1(1989)6月13日 ⑲ 日本(JP) ⑳ 特願 平1-148511

㉑ 発 明 者 澤 田 進 茨城県北茨城市華川町白場187番地4 日本鉱業株式会社
磯原工場内

㉒ 発 明 者 関 孝 和 茨城県北茨城市華川町白場187番地4 日本鉱業株式会社
磯原工場内

㉓ 発 明 者 藤 島 芳 明 茨城県北茨城市華川町白場187番地4 日本鉱業株式会社
磯原工場内

㉔ 出 願 人 日本鉱業株式会社 東京都港区虎ノ門2丁目10番1号

㉕ 代 理 人 弁理士 並川 啓志

明 承田 著

1. 発明の名称

薄膜形成装置

2. 特許請求の範囲

(1) エンボス加工により複数の凹凸を形成した金属箔からなる汚染防止材が内部機器を覆うように配設されていることを特徴とする気相成長による薄膜形成装置。

(2) 汚染防止材となる金属箔が厚さ18 μ m~300 μ mの銅箔であることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の薄膜形成装置。

(3) 汚染防止剤が内部機器を覆うように該機器にスポット溶接されていることを特徴とする特許請求の範囲第(1)項乃至第(2)項記載の薄膜形成装置。

3. 発明の詳細な説明

(発明の目的)

(産業上の利用分野)

本発明は、汚染防止材をシャッター、基板シー

ルド、内壁等の機器を覆うように配設した気相成長による薄膜形成装置に関するものである。

(発明の背景)

今日、集積回路の電極や拡散バリア等用の薄膜、磁気記録媒体用磁性薄膜、液晶表示装置のITO透明導電膜などの多くの薄膜形成に気相成長による被覆技術が使用されている。

現在、このような薄膜形成技術は大量生産技術として確立されているが、形成された膜上に一般にパーティクルと言われている粗大粒子が堆積するという欠点があり、最近この問題がクローズアップされている。

このパーティクルとは、被覆材料である気相成長用材料がクラスター化した微粒子が基板上に堆積したものを言うのであるが、このクラスター化した微粒子は直径が数 μ m程度にまで大きくなるものが多く、これが基板上に堆積すると、例えばLSIの場合は配線の短絡あるいは逆に断線を引き起こすなどの問題を生じ不良率増大の原因となる。そしてこれらのパーティクルは、薄膜形成手

段自体に起因するものや、装置の汚染に起因するもの等の種々の要因があって、その原因究明と低減のための各種工夫がなされているのが現状である。

(従来技術とその問題点)

例えばスパッタリング装置に起因するパーティクルとしては、基板周辺やチャンバー内壁(炉壁)等に付着したスパッタリング薄膜が剥離し、それが飛散して基板に堆積して汚染源となることも1つの大きな要因である。このような付着物質の再剥離に起因するパーティクルを防止するため、スパッタリング装置内の機器や内壁を常に清浄にしておく必要がある。

このような内壁等を常にクリーンに保つのは実際には非常に難しく、完全にクリーンにするには大変な時間を必要とし、また内壁等の部位によってはクリーン化が実際にはできないところもある。このため、よく付着する機器の部位には、金属の溶射膜を形成するなどの物理的粗化処理を施して付着物質を剥離しないように捕獲しておくという

手段が取られたが、装置(機器)のメンテナンスが大変で、また上記付着物質の剥離防止効果が極めて弱いという欠点があった。そのために考えられたのが、平坦なAl箔や電解Fe箔のディスボーズブル(使い捨て)箔による汚染防止材である。前記の箔をあらかじめ内壁等にはりつけておき、スパッタリング等の気相成長による薄膜形成終了後これを除去すれば、一応内壁等をクリーンな状態に保つことが可能と考えた。

しかし、これらの使い捨て箔には致命的な欠陥が見出された。それは、設置された箔に堆積したスパッタリング等の薄膜形成飛散物質膜が剥離し易く、基板上への堆積膜上でのパーティクル発生が依然として発生したからである。この使い捨て箔(フویل)を用いた場合の剥離現象は付着生成物の膜厚が厚いほど発生が顕著となり、また生成物がシリサイドやITO(インジウム-錳酸化物)のようなセラミックの場合ほど生じ易いことが分った。この剥離を防止するためには頻繁に箔を交換しなければならず、気相成長による薄膜形

成の操業性が著しく悪化した。このようなことから画期的な薄膜形成装置の内壁等をおおう箔用汚染防止材の出現が熱望されていた。

このため本件出願人は気相成長による薄膜形成装置における汚染防止材として有効な発明を先に提案している(特願昭63-148004号)。

これによって飛散生成物の剥離に起因するパーティクル発生が従来に比べ著しく減少したが、被覆操作を長時間続けると、付着量が著しいシャッターや基板シールド面においては銅箔の反りや付着物質の内部応力(被覆条件によって引張応力又は圧縮応力が発生する)に起因する剥離が生じ、十分な問題解決に至っていないのが現状である。

特に前記シャッターにおいては、銅箔等の平坦な汚染防止材を設けても付着した被膜の内部応力に帰因する反りが生じ、シャッターを開閉するときにシャッター格納部に前記反りを生じた汚染防止材の付着被膜が触れて開閉を妨げ、場合によっては剥離し、パーティクル発生の原因となる。

また、シャッターに設置した平坦な汚染防止材

に反りが生ずると、これが近接配置されているターゲット等の被覆材と接触して短絡するおそれもある。

上記のようなシャッターに設けた銅箔等の汚染防止材の反りを防止するため強固にシャッターに固定すると今度は汚染防止材である平坦な銅箔とスパッタリング付着被膜との間で剥離が生じ、同様にパーティクル発生の原因となった。

基板シールドに平坦な銅箔の汚染防止材を設置した場合にも前記シャッターと同様のことが生じ、基板シールドに設けた汚染防止材の反りによって付着被膜がシャッターに触れて剥離しパーティクル発生の原因となり、また、基板シールドの汚染防止材の反りは基板へのスパッタリングの遮蔽体となってスパッタ粒子の移動を妨げるため、基板の成膜条件(成膜速度、膜厚分布)を変化させてしまうという大きな問題を生じた。

以上の問題はスパッタリングを長時間行い、付着物質の量が増大してきたときに顕著であり、汚染防止材の付着物質の内部応力に帰因する反り及

び割れの発生防止の問題解決が緊要となった。また、CVDその他の気相法による被覆操作においても、長時間被覆が行われると生成薄膜の内部応力により剥離や変形が生ずるという問題が発生した。

(問題点を解決するための手段)

上記の問題を解決するため気相成長による薄膜形成装置内の汚染を防止する材料として種々検討した結果、エンボス加工により複数の凹凸を形成した金属箔が汚染防止材として最適である、との知見を得た。すなわち本願発明は、(イ)エンボス加工により複数の凹凸を形成した金属箔からなる汚染防止材が内部機器を覆うように配設されていることを特徴とする気相成長による薄膜形成装置及び(ロ)汚染防止材となる金属箔が厚さ $18\mu\text{m}\sim 300\mu\text{m}$ の銅箔であることを特徴とする前記(イ)記載の薄膜形成装置並びに汚染防止材が内部機器を覆うように該機器にスポット溶接されていることを特徴とする前記(イ)及び(ロ)記載の薄膜形成装置を提供するものである。

することにより表面積を著しく増加せしめ、単位面積当りの付着量を減少せしめて、付着量増加に伴う内部応力の上昇を抑制でき、それによって付着生成物のき裂や汚染防止材の反りさらにはこれらに伴う付着生成物の剥離を著しく低減させることができた。

また、エンボス加工による凹凸の形成により、金属箔に柔軟性をもたせ、等方位的な伸縮(等方性)を可能とし、かつ形状矯正的な効果(ある程度の剛性を向上せしめる)を保有させ、これによって内部応力による汚染防止材そのものの反りなどによる異常変形や付着生成物の剥離を防止することができる。

金属箔をエンボス加工により複数の凹凸を形成するにはプレス加工、ロールフォーミング等の成形加工によって行う。ランダムな凹凸、規則性のある凹凸など種々の形状が考えられるが、凹凸の形状は機器の形状に応じて選択すれば良く、特に制限する必要はない。

例えばスパッタリング装置における円形ターゲ

(発明の具体的説明)

本発明のエンボス加工により複数の凹凸を形成した金属箔を使用することによりスパッタリング等の気相成長による薄膜形成装置内の汚染がなく、かつシャッター、基板シールド、磁気シールド、内盛等の機器からの付着生成物の剥離に起因するパーティクル発生が著しく減少し良好な薄膜形成を実施することが可能となった。本願発明の気相成長による薄膜形成手段は、スパッタリング法のみならず、熱分解法、水素還元法、不均等反応法、輸送反応法、プラズマCVD、減圧CVD等の化学気相成長法(CVD)、気相エビタキシー(VPE)、真空蒸着法、イオンビーム法等の物理蒸着法(PVD)、放電重合法等の気相成長法による薄膜形成手段を意味し、本願発明はこれを包含するものである。上記金属箔はパーティクルの発生源となる粒子を捕獲し、飛散を防止するという意味でパーティクルゲッターと称することもできる。

金属箔をエンボス加工により複数の凹凸を形成

ット又は円形基板の場合には、基板—シールドあるいはシャッター形状に合せるように同心円形又は渦巻形とすることができる。また機器が矩形の場合は同心相似矩形の複数の連続溝(凹凸)とすることもできる。

金属箔の厚さは $18\mu\text{m}$ から $300\mu\text{m}$ が使用できるが、好ましくは $30\mu\text{m}$ から $250\mu\text{m}$ であり、特に $70\mu\text{m}\sim 100\mu\text{m}$ が最適である。

金属箔が薄すぎるとそれ自体の強度が問題で剛性が不足し、また、エンボス加工も難しくなる。

また、金属箔が厚すぎると加工硬化を伴って剛性が大きくなりすぎ、付着生成物の内部応力を吸収するための柔軟性を失い、金属箔の汚染防止材と付着生成物との間で剥離を生じ易くなり、パーティクルの発生が起きるようになる。

本願発明のエンボス加工により複数の凹凸を形成した汚染防止材(パーティクルゲッター)は特に付着生成物の多い基板付近、例えばスパッタ装置ではシャッター、基板シールド材、磁気シールド等に設置することが望ましいが、装置内部の内

壁や他の器具の表面に設置しても良い。上記薄膜形成装置内部の機器（器具）への汚染防止材の取付けにはスポット溶接を用いるのが望ましい。取付け方法として例えばピン止め法であると固定強度が小さく、また機器の形状によってはピン止め不能の箇所がでてくる。またピン及びその周辺から付着生成物の剥落が生ずることがある。

またボルトで固定する場合には接着部に穴あけ加工する必要があり、また汚染防止材にも穴あけを要し、そこからの破断のおそれがある。その他ピン止め法と同様の欠点があるので好ましくない。

上記スポット溶接に際しては、薄膜形成装置内の機器と汚染防止材との間に必要に応じて銅基合金（Cu-Sn10～30wt%合金）ろう付け箔を介させてスポット溶接することもできる。

これによれば低出力で接合可能であり、薄膜形成装置内の機器と汚染防止材の損傷を減少させることができる。

そして被覆操作中ではがれ（接合不良）がなく、安定した装着が可能であり、また、汚染防止

材の交換に際しては、手作業で容易に機器からの剥離が可能であるという利点を有している。

金属箔としてはステンレス箔、鉄箔、アルミ箔などが使用できるが、特に表面処理（トリート）を施した電解銅箔及び圧延銅箔が望ましい。これらの銅箔はアニール（焼鈍）するとさらに延性を増すことができ、好適である。

このトリートした電解銅箔及び圧延銅箔は付着強度が著しく優れ、付着生成物の剥離を効果的に抑制できるからである。

以下に金属箔の一例として電解銅箔の製造例を示す。

電解銅箔のマット面に形成する微細粒子層はアメリカ特許第3,220,897号あるいはアメリカ特許第3,293,109号などの電気めっき処理によって行うことができる。

微細粒子層は電解銅箔（生箔）のマット面に形成されるが、これを形成する電気めっきの条件の一例を下記に示す。

水溶液硫酸塩めっき浴

CuSO ₄ · 5H ₂ O,	g / l (as Cu)	23
NaCl, p.p.m.	(as Cu)	32
H ₂ SO ₄ ,	g / l	70
にかわ,	g / l	0.75
純水	Bal.

めっき条件

電流密度	60～100 a.s.f
時間	10～60 秒
浴温	70～80° F

電解銅箔（生箔）のマット面（無光沢面）は、該箔の製造工程におけるロール等の接触面（光沢面）の反対側の面で、電子顕微鏡で観察すると前記マット面は無数のノブ状（塊状の突出部）粗面を呈している。

さらにこの面に前記微細粒子層を形成すると銅又は及び銅酸化物の微細粒（ノジュラー）がランダムに上記電解銅箔（生箔）のノブ状粗面に析出しているのが同様に電子顕微鏡により観察される。

（参考資料：電子技術、1985年6月増刊号 87P.～

105P.）

上記のような条件で形成した銅箔はさらに特公昭54-6701号に示すような耐熱特性をもたせるための黄銅又は亜鉛のバリエー層を形成したり、さらにこの上に銅箔運搬又は保管中の酸化等を防止するための防錆処理を施すこともできる。

電解銅箔の表面粗さはRz5.0～10.0μmの範囲とするのが望ましい。この粗さによる突起が存在するために、飛散物質が析出して形成された生成物との密着性が改善され、剥離現象が生じなくなる。

上記のように電解銅箔はにかわ質の電解浴中で製造されるので、箔表面にはにかわが付着していることがある。したがってにかわによる装置内の汚染を防止するために、あらかじめアセトンやアルコール等の有機溶媒または熱した超純水を用いて超音波洗浄をしてから使用することが望ましい。なお、にかわの除去や洗浄後の乾燥を目的として真空加熱をしても良い。真空加熱をする場合は、表面突起が成長現象によって変化しないよう最高

第 1 表

400℃までにおさえる必要がある。以上については電解銅箔の例を示したが圧延銅箔においてもトリート（表面处理）すると電解銅箔と同等の効果が得られる。特に圧延銅箔の場合は、電解銅箔に比べ延性に優れ、付着生成物の内効応力を効果的に吸収する。

次に実施例にもとづいて本願発明を説明する。

（実施例1）

W-10wt%Tiのタングステン合金ターゲット（3インチ径）を用いて第1表に示す各種の箔をスパッタリング装置チャンパー内に取りつけスパッタリングを実施した。ターゲットからの距離40mm、出力100W・Hr、成膜速度12μm/Hrの条件でのスパッタリング終了後に同箔を取り出した。

以下余白

	材 料	剥 離 性	変 形 度
比較例	平坦な70μm銅箔	12時間スパッタリング後に剥離	12時間スパッタリング後曲率半径約100mmの反り
	平坦な70μm延性銅箔	16時間スパッタリング後に剥離	16時間スパッタリング後曲率半径約120mmの反り
本発明例	凹凸加工70μm銅箔（凹凸高さ3μm）	60時間スパッタリングした後に剥離が認められた	60時間後も反りがほとんどない
	凹凸加工70μm銅箔（凹凸高さ1μm）	60時間スパッタリングした後一部剥離が認められた	60時間後も反りが全くない

この第1表から明らかなようにエンボス加工により凹凸を形成した銅箔（電解銅箔を使用）は、いずれも平坦な銅箔に比べ剥離が著しく減少し、また、等方性の凹凸形状によって付着生成物の内部応力が吸収されるので60時間後のスパッタリングによってもなお変形が殆ど認められないという著しい効果を有するものである。

これによって耐用時間が平坦な銅箔に比べ数倍に伸び、スパッタリング装置内部汚染防止材とし

て著しい効果を有するものである。そしてスパッタリング時間を長時間実施することが可能となり、技術的、経済的に優れた利点を有している。

（実施例2）

CVD装置を用い、該装置内に比較例として平坦な銅箔と本願発明のエンボス加工を施した銅箔を取付け、WF₆とH₂を基本成分とする反応性ガスの導入によりW（タングステン）膜を形成した。この結果、本願発明のエンボス加工を施した銅箔は、上記平坦な銅箔に比べ5倍以上の耐久性（対剥離性）を示した。

（発明の効果）

以上の実施例からも明らかなように本願発明の汚染防止材を内部に配設した気相成長による薄膜形成装置は、従来の平坦な金属箔などに比較してスパッタリング等の薄膜の汚染物質となるパーティクルの発生を著しく抑制することができ、シャッター、基板シールド等の機器へ設置した汚染防止材の反り等の変形を防止できる著しい効果を有する。

また、特に銅箔は熱伝導性に富み、帯電することもないので、気相成長による薄膜形成装置（チャンパー）内に設置する汚染防止材として最適である。

特許出願人 日本鉱業株式会社

代理人 弁理士(7569) 並川啓志

手続補正書

平成2年 1月23日

特許庁長官 吉田文毅 殿

1. 事件の表示

平成 1年特許願第240539号

2. 発明の名称

薄膜形成装置

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

名称 日本鉱業株式会社

4. 代理人

〒105 電話 505-8730

住所 東京都港区虎ノ門二丁目10番1号

日本鉱業株式会社内

氏名 弁理士(7569) 並川 啓志



5. 補正命令の日付 自発

6. 補正の対象 明細書の発明の詳細な説明の欄

7. 補正の内容

① 明細書7頁最下行目の「薄膜形成装置装置」を「薄膜形成装置」に変更する。

② 明細書10頁6行目～10頁8行目の「金属箔の厚さは・・・100 μ mが最適である。」を以下のとおりに変更する。

「金属箔の厚さは、10～300 μ mのものが使用できるが、通常18～300 μ m、好ましくは18～250 μ mであり、特に18～100 μ mが最適である。」

③ 明細書15頁1行目の「400℃」を「800℃」に変更する。

